

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑪公開特許公報(A)

昭54—72300

⑫Int. Cl.²
C 08 G 77/08識別記号 ⑬日本分類
26(5) L 1
26(5) L 011. 1
26(5) L 012⑭内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)6月9日
6779-4 J発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ポリメチルシルセスキオキサンの製造方法

安中市磯部3—19—1

⑰特 願 昭52—139644

⑯發明者 田中誠治

⑱出 願 昭52(1977)11月21日

安中市郷原165—1

⑲發明者 近藤清宏

⑰出願人 信越化学工業株式会社

同 安中市磯部3—19—1

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

寺尾英樹

⑲代理人 弁理士 山本亮一

明細書

1. 発明の名称

ポリメチルシルセスキオキサンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩素量が0.1～5.0摩%である、メチルトリアルコキシランおよび/またはその部分加水分解物を、アルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液中で、加水分解・縮合させることを特徴とするポリメチルシルセスキオキサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリメチルシルセスキオキサンの製造方法、特に有機溶剤に可溶性の低分子量ポリシロキサン含有量がきわめて低く、すぐれた自由流動性を示す粉末状のポリメチルシルセスキオキサンを得る方法に関する。

従来、メチルトリクロロシランなどの3官能性シランを加水分解・縮合させることにより、3次

元構造の高分子量メチルポリシロキサン(ポリメチルシルセスキオキサン)が得られることは公知であるが、このメチルポリシロキサンを有機溶剤に可溶性の低分子量ポリシロキサン含有量がきわめて低く、すぐれた自由流動性を示す粉末状のものとして取得することは困難で、現在その有利な製造方法は提案されていない。

たとえば、固体状のメチルポリシロキサンを得る方法としてはメチルトリクロロシランを噴霧水中で加水分解させるかまたは多量の水中にかくはんしながら滴下して加水分解させる方法(ベルギー国特許第572,412号明細書参照)が知られているが、この方法には加水分解反応時の発熱が大きく、多量の塩酸が副生するので装置の腐食という問題点があるほか、生成する固体状のメチルポリシロキサンはこれに副生塩酸、さらには未加水分解塩素(三S1-C1)および有機溶剤に可溶性の低分子量ポリシロキサンが比較的多量に含

有し、これらの除去が容易ではないという欠点がある。

本発明はこのような欠点をともなわずに、すぐれた物性を有するポリメチルシルセスキオキサンを容易に製造する方法を提供しようとするもので、これは塩素量が0.1～5.0重量%である、メチルトリアルコキシランおよび／またはその部分加水分解物を、アルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液中で、加水分解・縮合させることを特徴とするものである。

この方法によれば意外にも低分子量ポリシロキサン含有量のきわめて低いポリメチルシルセスキオキサンが得られるので、このものは必要に応じ水洗後乾燥することにより自由流動性にすぐれた粉末状物として取得されるという効果が与えられる。さらにまたこの方法はその加水分解・縮合反応の制御が容易であり、装置の腐食の問題点がないという利点を有する。

テルジクロロシランなどのクロロシランあるいは塩酸を上記範囲を満足するように添加することにより縮合してもよい。なお、この発明におけるメチルトリアルコキシランはその部分加水分解物でもよいが、これについても上記したようなクロロシランあるいは塩酸を添加することによって容易に縮合される。

本発明の方法に使用される上記原料について塩素量がかかる範囲に限定されるのは、この塩素量が0.1重量%よりも少ないと、このものをたとえ本発明の方法にしたがつて加水分解・縮合させても、エタノール等の有機溶剤に可溶性的低分子量のメチルポリシロキサンが多量に生成し、極端な場合には生成物が高粘度液状物となつて、粉末状の生成物を取得することができず、他方これが5.0重量%よりも多いと生成物中に吸湿性の塩化物が比較的多量に混入するようになつて、自由流動性にすぐれた粉末状の製品を得ることがで

これを説明すると、本発明の方法に使用される原料としては、特に塩素量が0.1～5.0重量%（好みしくは0.3～1.0重量%）である、メチルトリアルコキシランまたはその部分加水分解物が使用されるが、この塩素はクロロシランあるいは塩酸として含有されていればよい。すなわち、このような原料は、たとえばメチルトリクロロシランをアルコキシ化してメチルトリアルコキシランを製造するにあたつて、このアルコキシ化が不十分に行われるような条件すなわち未アルコキシ化塩素（≡S-I-C1）の量が上記範囲となるようにアルコキシ化を行うことによって容易に調製できるし、これはまた該アルコキシ化反応の際に副生する塩酸がその塩素量で上記範囲となるように生成メチルアルコキシラン中に含まれるようにしてよい。しかし、これはまたメチルトリアルコキシランに四塩化けい素、ハイドロジエントリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ジメ

きなくなるからである。

なお、上記原料は、これに1.0重量%程度以下の少量の範囲であればテトラメトキシラン、ジメチルジメトキシラン、ハイドロジエントリメトキシランなどのアルコキシランが含まれていてもよい。

本発明の方法は、上記した原料をアルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液中で加水分解・縮合させるのであるが、この場合のアルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが、またアルカリ金属炭酸塩としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム（いずれも結晶水をもつものも含む）などが、それぞれ例示されるが、これは水中に溶解して水酸化物になるものたとえば酸化カルシウムであつてもよい。しかし、アルカリ金属の水酸化物は粉末状の自由流動性にすぐれた製品を得ることができないので使用できない。

上記アルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩の使用量は、原料中に存在するクロロレランあるいは塩酸を中和するに十分な量、特にその中和量よりも過剰とすることが好ましい。しかし、これが多すぎると、これが生成メチルポリシロキサン中に混入して生成物が吸湿し易くなるなどの不利が生じるので、この量は必要最小限に止めるべきである。また、この量が逆に少なすぎる場合にはメチルトリアルコキシランもしくはその部分加水分解物の加水分解・縮合反応を完全に進行させることが困難となるので、結果において生成物が自由流动性にすぐれた粉末状物とならないという不利が生じる。

上記 なお、上記アルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩の水溶液の濃度については特に制限はないが、これがあまりに低濃度であると加水分解・縮合させようとする原料の一定量に対するこの■■■水溶液の使用割合が大きくなつて反応工程

上不経済であり、他方これが高濃度になりすぎると、加水分解・縮合反応を安定に進行させることができ困難となり、また生成物が粒子の粗いものとなるので、これはおおむね0.5~5重量%付近とすることがよい。なお、この水溶液中には水溶性の一価アルコール、エーテル類、ケトン類などの有機溶剤が少量の範囲であれば含まれていてもよい。この加水分解・縮合反応は上記した水溶液中に、前記原料の所定量をかくはんしながら滴下することにより行われるが、この際の反応温度はおおむね0~80℃の範囲とすることが好ましい。反応の進行にしたがつて生成するポリメチルシルセスキオキサンは反応液中に析出し、かくはんを中止することによって沈降するので、この生成物を捕集し必要に応じ水洗後乾燥すると、目的する自由流动性にすぐれた粉末状のポリメチルシルセスキオキサンが取得される。

このようにして取得されるポリメチルシルセスキ

キオキサンはエタノールなどの有機溶剤に可溶な低分子量ポリシロキサン含有量はきわめて低く、品質にすぐれたものであり、このものは各種合成樹脂用充てん剤、粉末消火剤の吸湿防止剤、各種粉末状物の固結塊状化防止用添加剤などとして有用とされる。

つぎに、本発明方法の実施例をあげる。

実施例 1

反応器に水500gおよび水酸化カルシウム5gを仕込み、内温を約20℃に制御しながらこれにメチルトリクロロシランを塩素量で0.5重量%含有するメチルトリメトキシラン100gをかくはん下に徐々に加え、加水分解・縮合させた。

系内に析出分離した生成物を捕集し、乾燥させたところ、サラサラした自由流动性にすぐれた粉末状のポリメチルシルセスキオキサンが得られ、このものの物性は下記のようであつた。

見かけ比重

0.2

揮発分 (105℃、3時間)	1.0 重量%以下
塩素含有量	0.1 重量%以下
エタノール溶解分	1.0 重量%以下
吸湿率	1.9 %
粒度分布	150メッシュ不通 24重量% 325メッシュ通過 55重量%

ついで、上記ポリメチルシルセスキオキサンを粉碎機にて粉碎したところ、これは容易に微粉碎化され、下記粒度分布および安息角を有するものとなつた。

粒度分布	325メッシュ不通 0.1 重量% 325メッシュ通過 99.9 "
安息角	42度

なお、上記で得た325メッシュ通過品のポリメチルシルセスキオキサン10重量部をエポキシ樹脂(エピコート828、シエル化学社製)100重量部に均一に混合したところ、混合は容易に行

われ（なじみがよい）、得られた混合物は粘度約3.04ボイス（25°C）で流動性にすぐれたものであつた。

比較例

反応器に、水370gおよび水酸化ナトリウム水溶液（濃度4.8%）130gを仕込み、これにかくはんしながらメチルトリクロロシラン110gを滴下した。この間反応系内の温度を約20°Cに制御した。生成した固体を十分に水洗し、乾燥したところ、塩素含有量約0.3重量%の粉末状ポリメチルシルセスキオキサンが得られたが、このものは乾燥直後の安息角が約50度であり、また吸湿率は10%にまで達した。

なお、このものの10重量部を前記エポキシ樹脂100重量部と均一に混合したところ、得られた混合物は粘度1000ボイス（25°C）を示し、流動性に劣るものであつた。

したはかは、同様の仕込みおよび条件で加水分解・縮合させたところ、それぞれ下記のようなポリメチルシルセスキオキサンが得られた。

水酸化カルシウムまたは炭酸ナトリウム使用量	性 状 (外 觀)	吸湿率
Ca(OH) ₂ , 1g	粉末状(注1)	1.5%
" 10 "	粉末状	2.5%
" 20 "	"	3.2%
Na ₂ CO ₃ , 5 "	"	2.6%
NaOH, 5 "	ゲル状物(注2)	

注1：粉末状物がやや軟かい。

注2：この例は比較例であつて、粉末状物は得られない。

実施例4

実施例1において、加水分解・縮合を行う場合の系内の温度を0~5°Cまたは50~60°Cに制御したはかは同様の仕込みおよび条件で加水分解

実施例2

実施例1において、原料メチルトリアルコキシラン中の塩素量を0.05%、0.30%、1.0%および5.0%（重量%）としたはかは、同様の仕込みおよび条件で加水分解・縮合させたところ、それぞれ下記のようなポリメチルシルセスキオキサンが得られた。

原料中の塩素含量 (重量%)	性 状 (外 觀)	メタノール可溶分 (重量%)
0.05%	液状(高粘度)	3.0%
0.30%	粉末状	3.2%
1.0%	"	1%以下
5.0%	"	"

実施例3

実施例1において、水酸化カルシウムの使用量を1g、10g、20gとした場合、および水酸化カルシウムの代りに炭酸ナトリウム5gを使用

・縮合させたところ、いずれの場合にも生成物は良好な粉末状物であつた。

実施例5

メチルトリメトキシシラン9.6.5重量%、テトラメトキシシラン3.0重量%およびジメチルジメトキシシラン0.5重量%からなる混合アルコキシラン150g、トルエン500g、水18gおよびモノエタノールアミン0.5gの混合物を120°Cに3時間加熱し、副生メタノール60gを除去し、ついでトルエンを除去して該混合アルコキシランの部分加水分解物（粘度3.5ヤンチストークス、25°C）を得た。

この部分加水分解物100g、水酸化カルシウムの1%水溶液500gおよび濃塩酸5gの混合物を室温で3時間かくはんし、析出した生成物を水洗し乾燥したところ、サラサラした自由流動性にすぐれた粉末状物（ポリメチルシルセスキオキサン）が得られた。

代理人：大谷

PREPARATION OF POLYMETHYLSILSESQUIOXANE

Title:

Patent Number: JP54072300

Publication date: 79-06-09

Inventor(s): KONDO KIYOHIRO; others: 02

Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD

Application Number: JP770139644 771121

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G77/08

Requested Patent: JP54072300

Equivalents: JP1095382C, JP56039808B

Abstract

PURPOSE: To obtain a polymethylsilsesquioxane having improved free-flowing properties, with a low content of low-molecular weight polysiloxane soluble in organic solvents, by hydrolyzing and condensing methyltrialkoxysilane in an aqueous solution of an alkaline earth hydroxide or alkali metal carbonate.

CONSTITUTION: A methyltrialkoxysilane with a chlorine content of 0.1-5.0 wt. %, preferably 0.3-1.0 wt. %, or its partial hydrolyzate is hydrolyzed and condensed in an aqueous solution of an alkaline earth metal hydroxide or alkali metal carbonate. If the chlorine content is <= 0.1 wt. %, a large amount of a relatively low-molecular weight methylpolysiloxane soluble in organic solvents is formed. If the chlorine content is >0.5 wt. %, a powdery product having improved free-flowing properties cannot be obtained due to relatively large amounts of contaminating hygroscopic chlorides.